

PAT-NO: JP403037663A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03037663 A
TITLE: ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY
PUBN-DATE: February 19, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TADOKORO, HAJIME	
ODA, YASUHIRO	
YOSHIOKA, HIROSHI	
FUJIMAKI, YOSHIHIDE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA CORP	N/A

APPL-NO: JP01173385
APPL-DATE: July 4, 1989

INT-CL (IPC): G03G005/06 , C09B047/04 , G03G005/06 , G03G005/06

US-CL-CURRENT: 430/58.05

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve sensitivity to white light or laser light and repetitive characteristics by forming layers separately contg. titanylphthalocyanine and a specified bisazo pigment as carrier generating materials or a layer contg. a mixture of them as a photosensitive layer.

CONSTITUTION: Layers separately contg. titanylphthalocyanine and a bisazo pigment represented by formula I as carrier generating materials or a layer contg. a mixture of them is formed as a photosensitive layer 2 contg. the carrier generating materials and a carrier transferring material on a substrate 1. In the formula, each of R1 and R2 is H, halogen, alkyl, alkoxy or hydroxyl, R3 is alkyl or alkoxycarbonyl and n is 1, 2 or 3. Sensitivity to white light or laser light and repetitive characteristics are improved.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平3-37663

⑤ Int. Cl.³

G 03 G 5/06
C 09 B 47/04
G 03 G 5/06

識別記号

3 7 1
3 4 5 A
3 6 7

庁内整理番号

6906-2H
7537-4H
6906-2H
6906-2H

④ 公開 平成3年(1991)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑰ 特 願 平1-173385

⑱ 出 願 平1(1989)7月4日

⑲ 発 明 者 田 所 肇 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者 織 田 康 弘 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者 吉 岡 寛 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者 藤 巻 義 英 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内
⑲ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 細 書

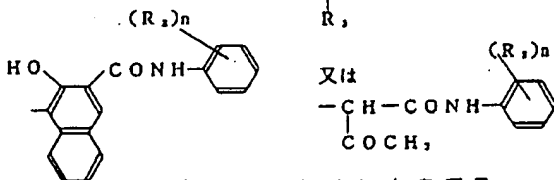
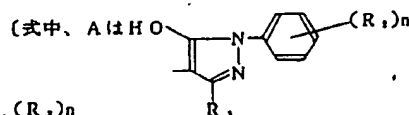
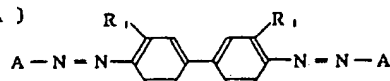
1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上にキャリア発生物質とキャリア輸送物質を含有する感光層を設け、前記感光層にキャリア発生物質として、チタニルフタロシアニンと、下記一般式(BA)で示されるビスアゾ顔料とを別個に又は混合して含有する層を設けた電子写真感光体。

一般式(BA)



を表す。R₁及びR₂はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキ

シル基を表す。R₃はアルキル基又はアルコキシカルボニル基を表す。nは1、2又は3を表す。)

(2) 前記チタニルフタロシアニンが、Cu-K α 線(波長1.541Å)に対するX線回折スペクトルにおいて、少くともブラッグ角2 θ の9.6 \pm 0.2°と27.2 \pm 0.2°にピークをもち、かつ9.6 \pm 0.2°のピーク強度が27.2 \pm 0.2°のピーク強度の40%以上である結晶状態のチタニルフタロシアニンである請求項1に記載の電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感光体、特に電子写真感光体に関するものである。

(従来技術)

有機光導電性物質(OPC)を使用する感光体は、無機系光導電性物質に比べて一般に毒性が弱く、かつ可撓性及軽量性、製膜性、コスト等において有利であることから、最近注目されてい

る。

こうした電子写真感光体において、電荷の発生

と輸送の両機能が分離した材料を用いる機能分離型感光体は、この各々の機能を独立して設計することが可能で、感光体設計上、選択の幅が益がり有利であり、その結果、電子写真諸特性を向上させることができ、感度、繰返し特性、機械強度等の点で優れる。

かかる電子写真感光体は、一般に電子写真複写機、プリンタ等に広く用いられている。例えば複写機では可視光光源に対して光感度を有する感光体が開発されており、一方コンピュータの末端に半導体レーザを光源とするプリンタが用いられている。プリンタに組込む電子写真感光体は近赤外領域に高感度をもたなくてはならない。

又、半導体レーザ使用のプリンタに、白色光を光源として複写機能をもたせた装置の開発も進められている。

この場合、感光体では、まず、プリンタ機能に適応するために近赤外領域に高感度を有し、かつ複写機能に適応するために可視光領域の光に高感度でなければならない。即ち、上記の如きプリン

タクロシアニン等が挙げられる。

しかし、このような長波長域に高感度を有する電子写真感光体は、中波長域から短波長域での光感度が十分ではなく、白色光源等を光源とする複写機能には対応できなかった。

前述のように、可視光用電子写真感光体及び半導体レーザ光用電子写真感光体は、それぞれ単独では比較的良好な性能が得られているが、短波長域から長波長域まで幅広く感度を有する感光体が求められている。

この求めに応じてバシロマチックな感光体として、N-ジメチルジフェニルアミン型及びアンスラキノン型のジスアゾ顔料の両方を含有する感光体（特開昭63-236048号）、或は前記感光体においてアンスラキノン型に代えてフェナントラキノン型を併含する感光体（特開昭63-236049号）が提案されたが、未だ満足すべき段階には到っていない。

更に、電子写真複写機、プリンタの高速化、感光体ドラムの小径化を含む小型化に伴い、複写プ

ラ機能と白色光を光源とした複写機能との両機能を備えた装置に適用できる複合化電子写真感光体の開発が要請されている。

例えば、特開昭47-37543号、同55-22834号、同54-79632号、同56-116040号等によりすでに知られているビスアゾ化合物を含有する感光体では、短波長及び中波長域で比較的良好な感度を示すが、長波長域での感度が低く、半導体光源を用いるレーザプリンタには用いることができなかった。

現在広く使用されているガリウム-アルミニウム-砒素（Ga-Al-As）系発光素子は発振波長が750nm以上であり、このような長波長域に感度を有する有機系感光体としては、例えば、特公昭49-4338号、特開昭58-182639号、同60-19151号に記載されているX、 r 、 r' 、 γ 、 γ' 型無金属フタロシアニン化合物が挙げられる。

更に特開昭61-239248号記載の α 型チタニルフタロシアニン、特開昭62-67094号に記載の β 型チタニルフタロシアニン及び電子写真学会誌第27巻第4号（p19～24）に報告されたm型チタニルフ

タロシアニン等に要する時間が著しく短縮されると共に、デジタル化も進み、更に複写回数も増大して、感光体に対して高感度、帯電特性の安定化、光減衰の迅速な応答性及び化学的な耐久性、物理的な耐用性等多岐に亘る要求が重なって来ている。

（発明の目的）

本発明の目的は、可視光から近赤外領域に亘って高感度の分光感度特性を有し、プリンタ機能と白色光を光源とする複写機能との両機能を備えた装置に適用でき、かつ繰返し特性に優れている複写プロセスの高速化に対応できるような感光体を提供することである。

（発明の構成及び作用効果）

前記した本発明の目的は、基本上にキャリア発生物質をキャリア輸送物質を含有する感光層を設け、前記感光層にキャリア物質として、チタニルフタロシアニンと、下記一般式（BA）で示されるビスアゾ顔料とを別個に又は混合して含有する層を設けた電子写真感光体によって達成される。

本発明において好ましく用いられるチタニルフ

タロシアニンは、Cu-K α 線（波長1.541Å）に対するX線回折スペクトルにおいて、測定誤差 $\pm 0.2^\circ$ を含んでブラッグ角 2θ でのピーク位置（以後の記述において $\pm 0.2^\circ$ の誤差値は省略する）が、
 (1) 7.5° 、 12.3° 、 16.3° 、 25.3° 及び 28.7° に強いピークをもつ α 型チタニルフタロシアニン、
 (2) 9.3° 、 10.6° 、 13.2° 、 15.1° 、 15.7° 、 16.1° 、 20.8° 、 23.3° 、 26.3° 及び 27.1° に強いピークをもつ β 型チタニルフタロシアニン、(3) 6.9° 、 15.5° 及び 23.4° に強いピークをもつ m 型チタニルフタロシアニン及び(4) 9.6° 及び 27.2° に強いピークをもつチタニルフタロシアニン（本発明においては、Y型チタニルフタロシアニンと称し、前三者と弁別する）である。

尚本発明に係るチタニルフタロシアニンのピークとは、ノイズと明瞭に異った鋭角の鐘状突起である。

本発明のチタニルフタロシアニンの基本構造は次の一般式(Pc)で表される。

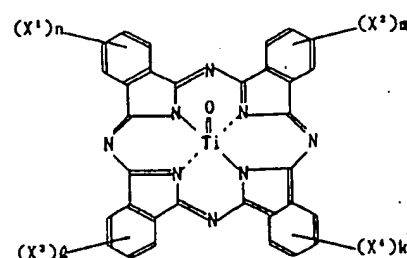
測定時間 0.50 sec.

本発明に係るチタニルフタロシアニン（以後前記本発明品に限定してTiOPcと標記する）は、例えば下記製造方法によって製造される。1,3-ジイミノイソインドリンとスルホランを混合し、これにチタニウムテトラプロポキシドを加え、窒素雰囲気中で $80\sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 260^\circ\text{C}$ で反応させる。反応終了後、放冷して析出物を濾取してチタニルフタロシアニンを得る。

処理に用いられる装置としては一般的な攪拌装置の他に、ホモミキサ、デイスパーザ、アジター、或はボールミル、サンドミル、アトライタ等を用いることができる。

前記したチタニルフタロシアニンにおいて、本発明に最も好ましく用いられるものはY型チタニルフタロシアニンであり、更に 9.6° のピーク強度が 27.2° のピーク強度の40%以上である結晶状態のチタニルフタロシアニンが好ましく、更に好ましくは前記本発明に係るフタロシアニンにおいて、 27° のピーク強度を基準にして、 9.6° のピーク強

一般式(Pc)



但し、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、或いはアルコキシ基を表し、 n 、 m 、 l 、 k は0～4の整数を表す。

上記のX線回折スペクトルは次の条件で測定した反射回折スペクトルである。（320型自動記録分光光度計（日立製作所製）を使用）

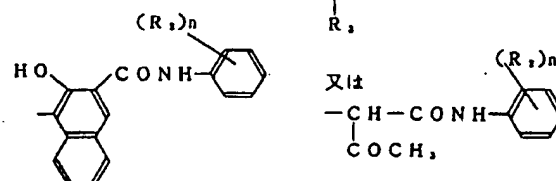
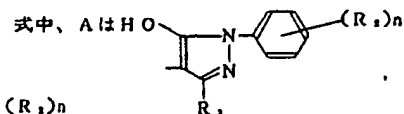
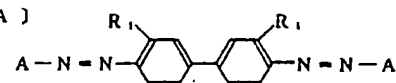
X線管球	Cu
電圧	40.0 K V
電流	100 m A
スタート角度	6.00 deg.
ストップ角度	35.00 deg.
ステップ角度	0.020 deg.

度が60%以上を示す結晶状態のチタニルフタロシアニン及び/又は 9.6° のピーク強度が50%以上でかつ 6.7° のピーク強度が30%以下である結晶状態であるチタニルフタロシアニンを含有させることにより、高感度で帯電特性のよい感光体を形成することができる。

TiOPcのブラッグ角 2θ のX線回折図を第1図に、分光吸収スペクトルを第2図に示す。TiOPc長波長側に大きな吸収の山を有し、可視領域短波側に深い谷を有する。

本発明に係る一般式(BA)で表されるビスアゾ顔料において、

一般式(BA)



を表す。

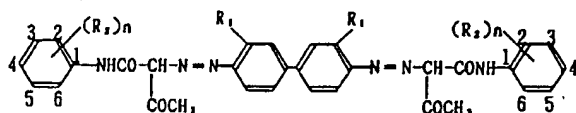
R_1 、及び R_2 はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はヒドロキシ基を表す。

R_3 はアルキル基又はアルコキシカルボニル基を表す。 n は1、2又は3を表す。

一般式(BA)において、 R_1 、又は R_2 で表されるハロゲン原子としては例えば塩素原子、臭素原子等が挙げられ、アルキル基としては例えばメチル基、エチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

又、 R_3 で表されるアルキル基としては例えばメチル基、エチル基等が挙げられ、アルコキシカルボニル基としては例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

一般式(BA)で示される化合物(以下、ビスアゾ(BA)と称する)の代表的具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

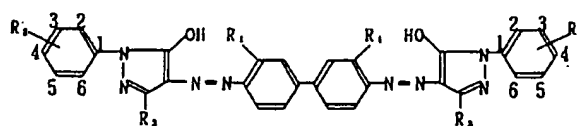


No.	R_1	R_2	n
17	$-C_4$	$-CH_3$ (2位)	1
18	$-C_4$	$-CH_3$ (2位,4位)	2

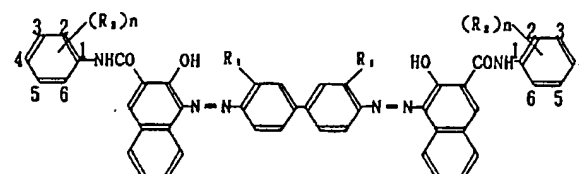
以上のごときアゾ化合物は、例えば特開昭47-37543号に記載の方法により容易に合成することができる。

本発明に係るビスアゾ(BA)は450nm~600nmの領域で感度が高く、本発明に用いるTiOPcの低感度スペクトル領域の感度を補うものであり、かつ本発明に係るTiOPcと併用したとき帯電電位、残留電位などについての繰返し特性が著しく安定であるという特徴を有する。

このような異種のキャリア発生物質の併用は必ずしも一律的な選択手段があるというものでもなく、本発明においても数多くの化合物の中から実験の積み重ねによって前記TiOPcとビスアゾ



No.	R_1	R_2	R_3
1	H	H	$-COOC_2H_5$
2	$-CH_3$	H	$-COOC_2H_5$
3	$-OCH_3$	H	$-COOC_2H_5$
4	$-C_4$	H	$-COOC_2H_5$
5	$-OCH_3$	$-CH_3$ (4位)	$-CH_3$



No.	R_1	R_2	n
6	$-OCH_3$	H	1
7	$-CH_3$	H	1
8	$-C_4$	H	1
9	$-C_4$	$-OCH_3$ (6位)	1
10	$-C_4$	$-C_4$ (4位,6位)	2
11	$-C_4$	$-C_4$ (6位)	1
12	$-C_4$	$-C_4$ (5位)	1
13	$-C_4$	$-C_4$ (4位)	1
14	$-Br$	H	1
15	$-OH$	H	1
16	$-C_4$	$-CH_3$ (3位,5位)	2

(BA)の組合せを決定したものである。

本発明のこの組合せによって長波長から短波長まで広いスペクトル領域に高感度を保持でき、なおかつ繰返し使用時も電位の履歴を小さくできた。

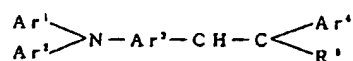
これによれば、可視域で主たる分光感度が必要な複写機(例えば蛍光灯、ハロゲンランプ、キセノンランプ等の画像信号-アナログ信号)として好適となり、かつ可視光領域中の長波長側あるいは赤外域で主たる分光感度が必要なプリンタ(例えば発光ダイオード、He-Neレーザ等の気体レーザ、半導体レーザ等の画像信号-デジタル信号)として好適となる。この意味で、アナログ/デジタルの両方式を夫々実現できる。

次に本発明に用いられるキャリア輸送物質としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン

誘導体、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、バイズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノステルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等から選ばれた一種又は二種類以上が例示される。

これらのうちキャリア輸送物質としては、照射時発生するキャリアの支持体側への輸送能力が優れている外、本発明に係るTiO₂及びビスアゾ(BA)との組合せに好適なものが好ましく、かかる電荷輸送物質としては下記一般式(A)、(B)及び(C)で表されるものが挙げられる。

一般式(A)



但し、Ar¹、Ar²、Ar³はそれぞれ置換又は無置換のアリール基を表し、Ar²は置換又は無置換のアリーレン基を表し、R⁴は水素原子、置換若し

R⁴は水素原子、ハロゲン原子、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアルコキシ基、置換、無置換のアミノ基、ヒドロキシ基であり、R¹¹は置換、無置換のアリール基、置換、無置換の複素環基を表す。これらの化合物の合成法及びその例示は特公昭57-148750号に詳細に記載されており、本発明に援用することができる。

その他の好ましいキャリア輸送物質としては、特開昭57-67940号、同59-15252号、同57-101844号にはそれぞれ記載されているヒドラゾン化合物を挙げることができる。

キャリア発生層或はキャリア輸送層の形成に用いられるバインダ樹脂は任意のものを用いることができるが、疎水性で、かつ誘電率が高く、電気絶縁性のフィルム形成性高分子重合体を用いるのが好ましい。このような高分子重合体としては、例えば次のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

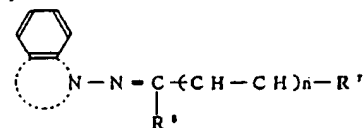
P-1) ポリカーボネート

P-2) ポリエステル

くは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。

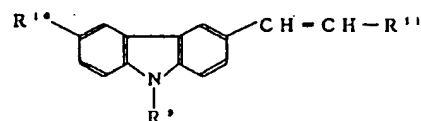
このような化合物の具体例は特開昭58-65440号の第3～4頁及び同58-198043号の第3～6頁に詳細に記載されている。

一般式(B)



但し、R'は置換、無置換のアリール基、置換、無置換の複素環基であり、R⁴は水素原子、置換、無置換のアルキル基、置換、無置換のアリール基を表し、詳細には特開昭58-134642号及び同58-16354号の公報に記載されている。

一般式(C)



但し、R'は置換、無置換のアリール基であり、

P-3) メタクリル酸樹脂

P-4) アクリル樹脂

P-5) ポリ塩化ビニル

P-6) ポリ塩化ビニリデン

P-7) ポリスチレン

P-8) ポリビニルアセテート

P-9) スチレン-ブタジエン共重合体

P-10) 塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体

P-11) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

P-12) 塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体

P-13) シリコン樹脂

P-14) シリコン-アルキッド樹脂

P-15) フェノールホルムアルデヒド樹脂

P-16) スチレン-アルキッド樹脂

P-17) ポリ-N-ビニルカルバゾール

P-18) ポリビニルブチラール

P-19) ポリビニルフォルマール

これらのバインダ樹脂は、単独であるいは2種

類以上の混合物として用いることができる。

本発明に係る感光層には、オゾン劣化防止の目的で酸化防止剤を添加することができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハオドロキノン、スピロクロマン、スピロインダノン及びそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機磷化合物等が挙げられる。

これらの具体的化合物としては、特開昭63-14153号、同63-18355号、同63-44662号、同63-50848号、同63-50849号、同63-58455号、同63-71856号、同63-71857号及び同63-146046号に記載がある。

キャリア発生層には感度の向上、残留電位及至反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめることができる。

電子受容性物質の添加量は、重量比でキャリア発生物質：電子受容性物質＝100：(0.01～200)、好ましくは100：(0.1～100)である。

電子受容性物質はキャリア輸送層に添加しても

サ等によって分散媒中で微細粒子（好ましくは粒径 $5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下）とし、必要に応じてバインダ樹脂を加え混合分散した分散液を塗布する方法。

キャリア発生層の形成に使用される溶媒あるいは分散媒としては、ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタン、1,2-ジクロルプロパン、1,1,2-トリクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、テトラクロルエタン、ジクロルメタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。

又、キャリア輸送層は上記キャリア発生層と同様に形成することができる。

よい。かかる層への電子受容性物質の添加量は重量比でキャリア輸送物質：電子受容性物質＝100：(0.01～100)、好ましくは100：(0.1～50)である。

電子受容性物質の具体例は、特開昭63-168656号等に記載されている。

又本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤等を含有させてもよく、又感色性補正の染料を含有させてもよい。

本発明の感光体は支持体上に、キャリア発生層、キャリア輸送層、更に必要に応じ、保護層、中間層、バリア層、接着層等の補助層が積層されてもよい。

キャリア発生層については、下記方法が適宜用いられる。

- 1) キャリア発生物質を適当な溶媒に溶解した溶液を、あるいは必要に応じてバインダ樹脂を加え混合溶解した溶液を塗布する方法。
- 2) キャリア発生物質をボールミル、ホモキ

感光体に用いられる導電性支持体としては、合金を含めた金属板、金属ドラム又は導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物や合金を含めたアルミニウム、パラジウム、金等の金属薄層を塗布、蒸着あるいはラミネートして、導電性化された紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。接着層あるいはバリア層などの中間層としては、前記バインダ樹脂として用いられる高分子重合体のほか、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの有機高分子物質又は酸化アルミニウムなどが用いられる。

次に本発明の感光体の具体的構成について述べる。

第3図及び第4図は夫々本発明の感光体の態様の例の感光体の断面図である。

第3図はキャリア輸送層（CTL）がキャリア発生層（CGL）の上に積層された態様であって負帯電用感光体として好ましい態様であり、第4図はその逆にCTLの上にCGLが積層された態様であって正帯電用感光体として好ましい態様で

ある。

更に本発明においては、キャリア発生物質(CGM)としてTiOPcとビスアゾ(BA)の2種を用いるので、夫々別層のCGLとする態様が可能である。

第3図(a)において、1は支持体、2はCGLでありかつ上下2層のCGL 2A及び2Bからなる。3はキャリア輸送物質(CTM)を含むCTLである。又第4図の場合も同様の構成が可能であり、第3図と同記号は同意味の層である。

CGLに2層構成を採る場合、イオン化ポテンシャル或はCTLのエネルギー注入バリアに原因すると思われるが、第3図の負帯電用にはCTLに接するCGL 2AにTiOPcを、支持体に接するCGL 2Bにビスアゾ(BA)を振当ることが好ましい。又第4図の正帯電用の場合にもCTLに接する下層のCGL 2BにTiOPcを、上層のCGL 2Aにビスアゾ(BA)を振当ると性能が良好となる。

本発明の感光体の層構成は前記第3図(a)、第

4図(a)に限らず種々の態様が可能である。

第3図において、同図(b)の4はTiOPc及びビスアゾ(BA)で混成されたCGLであり、同図(c)の5はTiOPc又はビスアゾ(BA)のいずれか一方がCTMと混成されたキャリア発生・輸送複合層(CGTL)であり、更に同図(d)の7は二種のCGMとCTMで混成されたCGTLである。

第4図に示される正帯電用の場合にも同様の構成を与えることができる。

本発明においては補助層が活用されてもよく、第3図において、保護層8、バリア層(又は接着層)9、中間層10を設けた態様例を示した。第4図の場合も同様である。

前記CGLにおいて、CGMとバインダとの重量比は好ましくは100:0~1000がよい。CGMの含有割合がこれより少ないと光感度が低く、残留電位の増加を招き、又これより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

第3図、第4図において、下側CGL 2Bの膜厚は0.01~10 μ m(更には0.05~1 μ m)とする

のが好ましく、上側CGL 2Aの膜厚は0.01~10 μ m(更には0.5~5 μ m)とするのが好ましい。

又CTLにおいて、CTMはCTL中のバインダ樹脂100重量部(wtと標記)当たり20~200wtが好ましく、特に好ましくは30~150wtである。

又、形成されるCTLの厚さは、好ましくは5~50 μ m、特に好ましくは5~30 μ mである。

第5図には、本発明の感光体11を用いた画像形成装置の一例を示している。ここで、20は帯電極、21は長波光用光源、22は短波光用(可視光)光源、23は現像器、25は転写電極、26は分離電極、27はクリーニングブレード、28は除電ランプである。

又、光源21、22は使用可能な光源としては、白色光、ハロゲンランプ光、タングステン光、蛍光灯光やレーザ光(半導体レーザ、He-Neレーザ)、LED等があげられる。

現像器23は、通常の順現像法、或は反転現像法のいずれでもよい。除電ランプ28は、順現像時、反転現像時のいずれにおいても有効である。

画像形成に際しては、まず白色光源を使用する

場合は、20で帯電された感光体は22で画像露光され、23で現像される。これを25の転写電極で転写紙24に転写し、26の分離電極で転写紙を分離する。感光体11に残ったトナーは27で掻き落とし、クリーニングされる。

一方、レーザ光源を用いた場合は、20で帯電された感光体は21のレーザ光源で画像露光され、23で現像される。これを25の転写電極で転写紙24に転写し、26の分離電極で転写紙を分離する。残ったトナーは27でクリーニングされる。

この記録装置のように、ドラム状の感光体を用いるものにあっては、レーザ光源による画像露光は、第6図に示したようなレーザビームスキャナによるものが好ましい。

第6図のレーザビームスキャナの作動を次に述べる。

半導体レーザ41で発生されたレーザビームは、駆動モータ42により回転されるポリゴンミラー43により所定振幅角内で左右に振られ、f- θ レンズ44を経て反射鏡45により光路を曲げられて感光

体23の表面上に投射され線46上を走査する。

47はビーム走査開始を検出するためのインデックスセンサで、48,49は倒れ角補正用のシリンドリカルレンズである。50a,50b,50c は反射鏡でビーム走査光路及びビーム検知の光路を形成する。

走査が開始されるとビームがインデックスセンサ47によって検知され、信号によるビームの変調が図示省略した変調部によって開始される。変調されたビームは、帯電器20により予め一様に帯電されている感光体上を走査する。レーザビーム51による主走査と感光体の回転による副走査によりドラム表面に潜像が形成されていく。

又、感光体がベルト状のように平面状態をとる記録装置にあたっては、画像露光をフラッシュ露光とすることもできる。

(実施例)

以下に本発明を実施例1～20を挙げ、比較例(1)～(3)を参照して説明するが、本発明の実施態様が以下の例示に限定されるものではない。

攪拌を行いY型TiOPcを得た。この結晶はブラッグ角 2θ の9.6%のピーク強度が27.2%のその75%であった。

これをTiOPcY₁とする。

合成例3

アタロジニトリル；25.6gと α -クロルナフタレン；150mlの混合物中に窒素気流中で6.5mlの四塩化チタンを滴下し、200～220℃で5時間反応させた。析出物を濾取し、 α -クロルナフタレンで洗浄した後、クロロホルム洗浄、続いてメタノール洗浄を行った。次いでアンモニア水中で還流して加水分解を完結させた後、水洗、メタノール洗浄し乾燥後、チタニルフタロシアニン；21.8g(75.6%)を得た。

生成物は10倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあげて析出させ濾取した後、ウェットケーキを1,2-ジクロロエタン中で室温、1時間攪拌し第1図(b)に示すX線回折スペクトルをもつY型TiOPcとした。この結晶はブラッグ角 2θ の9.6%のピーク強度が27.2%のその45%であった。

次に本発明の具体的説明に用いるY型チタニルフタロシアニンの合成例を挙げる。

合成例1

1,3-ジイミノイソインドリジン；29.2gとスルホラン；200mlを混合し、チタニウムテトライソプロポキシド；17.0gを加え、窒素雰囲気下に140℃で2時間反応させた。放冷後、析出物を濾取し、クロロホルムで洗浄し、2%塩酸で洗浄、水洗し、更にメタノール洗浄を行い乾燥後25.5g(88.5%)のチタニルフタロシアニンを得た。

生成物は20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の水にあげて析出させ濾取した後、ウェットケーキを1,2-ジクロロエタンで50℃、10時間加熱して第1図(a)に示すX線回折スペクトルをもつY型TiOPcとした。この結晶はブラッグ角 2θ の9.6%のピーク強度が27.2%のその102%であった。

これをTiOPcY₁とする。

合成例2

前記合成例1と全く同様に処理して得たウェットケーキを1,2-ジクロロエタン中で室温1時間の

これをTiOPcY₁とする。

合成例4

前記合成例3と全く同様に処理して得たウェットケーキを α -ジクロロベンゼン中で室温、1時間の攪拌を行いY型TiOPcを得た。この結晶はブラッグ角 2θ の9.6%のピーク強度が27.2%のその35%であった。これをTiOPcY₁とする。

感光体試料の作成要件は下記の通りであり、その要件を総括して表1に掲げた。

(A) 感光体構成層塗料の調査

(1) 実施例1～20並びに比較例(1)及び(2)

a. 下引層(UC L)塗料

ポリアミド樹脂(CM8000;東レ製) 25g
メタノール 1000ml

混合溶解し、アルミニウム基体上に膜厚0.5 μ mに塗布した。

b. CGL塗料

CGM(表1掲示化合物) 20gr
シリコン樹脂
(KR5240;信越シリコン製) 20gr

酢酸イソプロピル

1000ml

サンドグラインダで1000rpm、2hr 混合し、膜厚
0.5 μ m(但し2層構成CGLの場合は各層0.25 μ m宛)
に塗布した。

c. CTL塗料

CTM(表1揭示化合物)

13gr

ポリカーボネート

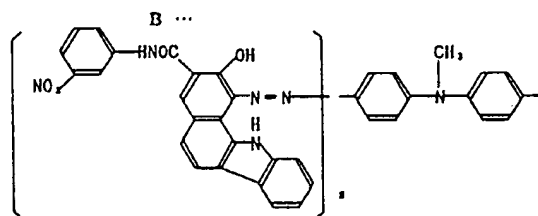
(ユーピロンZ-200;三菱瓦斯化学製) 22gr

1,2-ジクロルエタン

1000ml

混合、溶解し、20 μ m膜厚に塗布した。

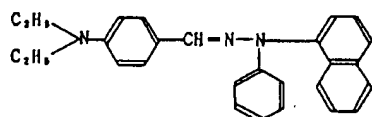
尚、表1に記号で揭示したCGM、CTMは下
記の通りである。

CGM I A...Y型TiOPc(Y₁、Y₂、Y₃及びY₄)

C...m型TiOPc

D...a型TiOPc

(Z)...



(2) 比較例(3)

アルミニウムシリンダ上にカゼインのアンモニ
ア水溶液を塗布し、乾燥して膜厚0.5 μ mのUCL
を形成した。

次に、前記キャリア発生物質bを1.0wt、ポリ
ビニルブチラール1wtとイソプロピルアルコール
30wtをボールミル分散機で4時間分散した。この
分散液を先に形成したUCLの上に浸漬コーティ
ング法で塗布し、乾燥してCGLを形成した。
このときの膜厚は0.25 μ mであった。

次にキャリア発生物質Bを1.0wt、ポリビニル
ブチラール1wtとイソプロピルアルコール30wtを
ボールミル分散機で4時間分散し、この分散液を
先に形成したCGLの上に浸漬コーティング法で
塗布し、このときの膜厚0.25 μ mであった。

E... β 型TiOPc

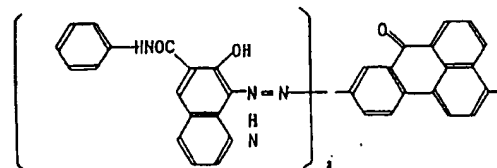
CGM 2 a...例示化合物No.1

a'...例示化合物No.2

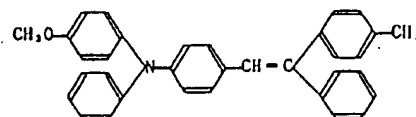
a''...例示化合物No.3

a'''...例示化合物No.4

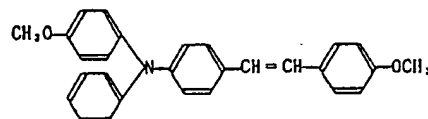
b...



CTM(X)...

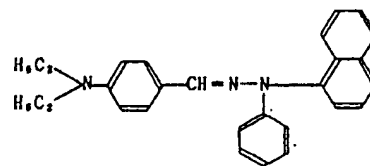


(Y)...



但しCGMを凝成して混合系CGLとする時(比
較例(3))は前記2つの塗料を等量混合し、膜厚
0.5 μ mのCGLとした。

次に下記構造式のヒドラゾン化合物であるCT
Mを1wtと



ポリカーボネート樹脂1wtとジクロルメタン6wt
を混合し、攪拌機で攪拌溶解した。この液をCG
Lの上に浸漬コーティング法で塗布し、乾燥して
CTLを形成した。このときの膜厚は20 μ mであっ
た。

(B) 感光体構成層の積層順位

構成I...CGM混成系(第3図(b)タイプ)

構成II...CGM2層分離系(第3図(a)タイプ)

II-1;TiOPc層CTL隣接

II-2;ビスアゾ(BA)層-CCTL隣接

構成Ⅲ…CGM2層の分離系

(第4図(a)タイプ)

Ⅲ-1; TiOPc層CTL隣接

Ⅲ-2; ビスアゾ(BA)層-CTL隣接

(C) 塗布方法

UCL…ディップコーティング法

CTL…混合系; ディップコーティング法

2層分離系; リングコーティング法

CTL…ディップコーティング法



表1-1 CGL混合系単層系

	CGL	CGM1 化合物 濃度 (%) 9.5/27.2	CGM2 化合物	CGM1/CGM2 (重量比)	CTM 化合物	白色光 感度 (lux·sec)	半導体レーザー光 光感度 (V·cm ² /erg) λ=780	ΔV _n ¹⁰⁰ (V)
実施例1	1	A(1)	102	100/100	(X)	0.35	305	5 (700-695)
実施例2	1	A(2)	75	100/100	(X)	0.41	280	5 (695-690)
実施例3	1	A(3)	45	100/100	(X)	0.43	260	5 (695-690)
実施例4	1	A(4)	35	100/100	(X)	0.54	185	10 (690-680)
実施例5	1	C	—	100/100	(X)	0.59	170	20 (685-675)
実施例6	1	D	—	100/100	(X)	0.65	160	20 (680-660)
実施例7	1	E	—	100/100	(X)	0.72	155	20 (680-660)
実施例8	1	A(2)	75	100/50	(X)	0.45	270	5 (695-690)
実施例9	1	A(2)	75	50/100	(X)	0.51	220	15 (685-670)
比較例(1)	1	—	—	0/100	(X)	1.25	80	35 (670-655)
比較例(2)	1	B	—	100/100	(Z)	1.65	60	40 (670-630)

表1-2 CGL2層系

	CGL	CGM1 化合物 濃度 (%) 9.5/27.2	CGM2 化合物	CTM 化合物	白色光 感度 (lux·sec)	半導体レーザー光 光感度 (V·cm ² /erg) λ=780	ΔV _n ¹⁰⁰ (V)
実施例10	0-1	A(1)	102	(Y)	0.38	320	5 (700-695)
実施例11	0-1	A(2)	75	(Y)	0.43	275	5 (695-690)
実施例12	0-1	A(3)	45	(Y)	0.49	255	5 (695-690)
実施例13	0-1	A(4)	35	(Y)	0.58	165	10 (690-680)
実施例14	0-1	C	—	(Y)	0.63	155	15 (680-665)
実施例15	0-1	D	—	(Y)	0.60	140	15 (680-665)
実施例16	0-1	E	—	(Y)	0.75	120	20 (675-655)
実施例17	0-2	A(2)	75	(Y)	0.52	185	15 (690-675)
実施例18	0-1	A(2)	75	(Y)	0.45	255	10 (695-685)
実施例19	0-2	A(2)	75	(Y)	0.49	205	10 (695-685)
実施例20	0-1	A(2)	75	(Y)	0.44	265	5 (705-700)
比較例(3)	0-1	B	—	(Z)	1.7	50	40 (670-630)

(D) 特性評価

こうして得られた感光体試料No.1の特性評価試験を以下のようにして行った。結果を表1に掲げた。

(感度試験)

静電帯電試験装置EPA-8100(川口電気(株)製)を用いて、感光体表面電位が初期電位から半減するのに必要な露光量E_{1/2} (lux·sec)を測定した。

(繰返し特性試験)

上記静電帯電試験装置EPA-8100を用いて、帯電→露光→除電を100回繰返した時の1回目と100回目の帯電電位の変化量ΔV_n¹⁰⁰ (V)を測定した。(|ΔV_n|として求めた。)

(長波長光感度測定)

前述のEPA-8100を用いる測定計において光源タングステンランプを使用し、モノクロメーターを通し特に問題とする780nm±1nmの波長の光に対するE_{1/2} (V·cm²/erg)を測定した。これは値の大きい方が感度がよい。

(発明の効果)

表1の結果から明らかなように、本発明の実施例は白色光、レーザ光に対する感度、繰返し特性等すべての点で比較例より優れている。又本発明の中でも2層CGLに隣接していることが好ましいことが判る。

4. 図面の簡単な説明

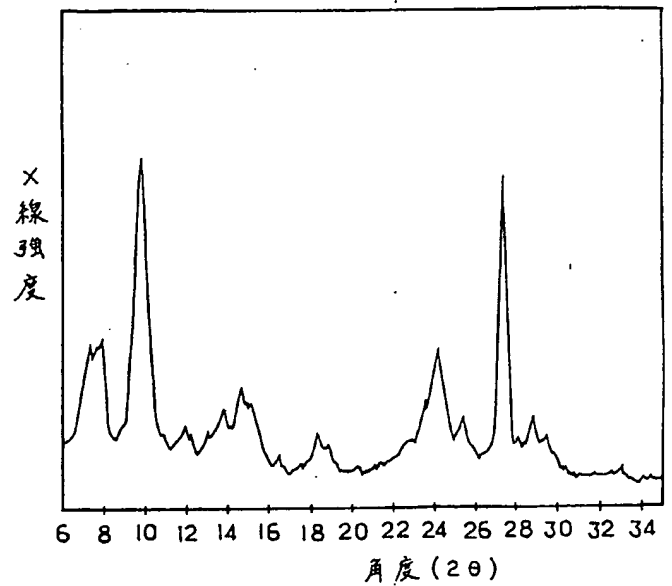
第1図は感光体に用いるTiOPeのX線回折スペクトル図、第2図はTiOPeの分光吸収スペクトル図、第3図、第4図は本発明の感光体の態様の断面図である。

第5図は本発明の感光体を用いる画像形成装置の1例の概要図、第6図はレーザビームスキャナの作動説明図である。

出願人 コニカ株式会社

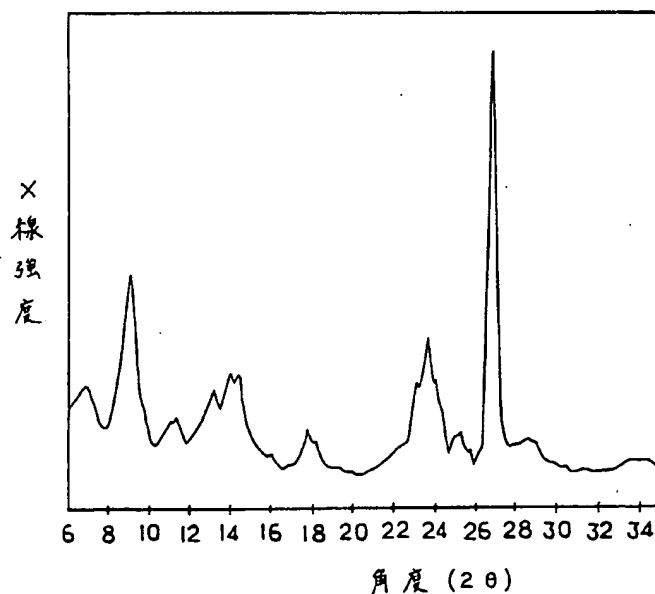
第1図

(a)

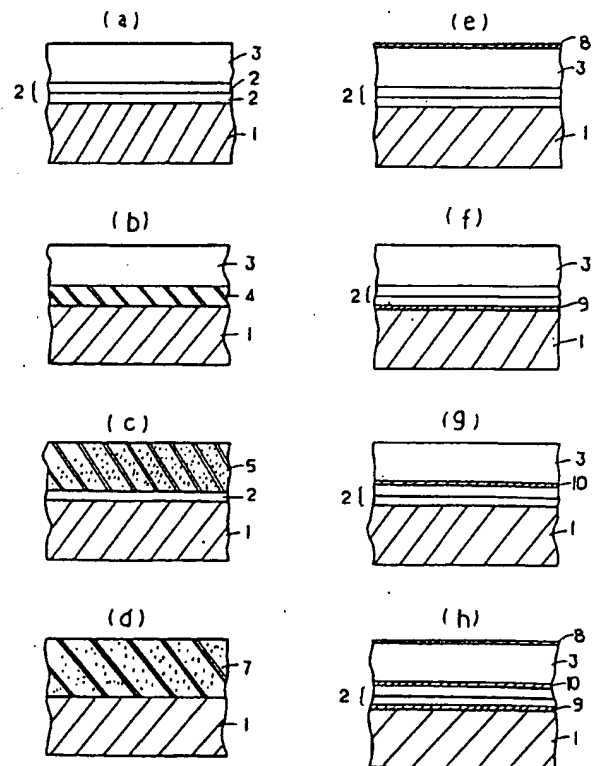


第1図

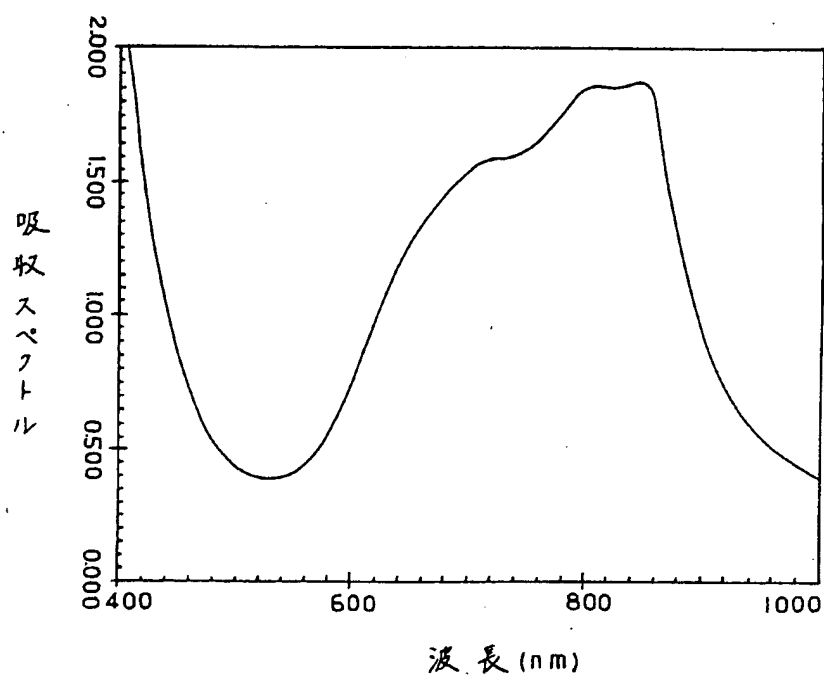
(b)



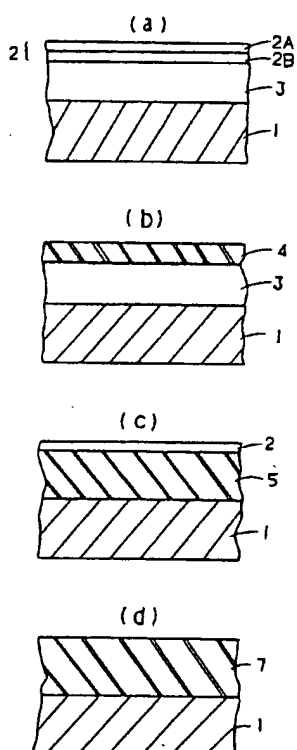
第3図



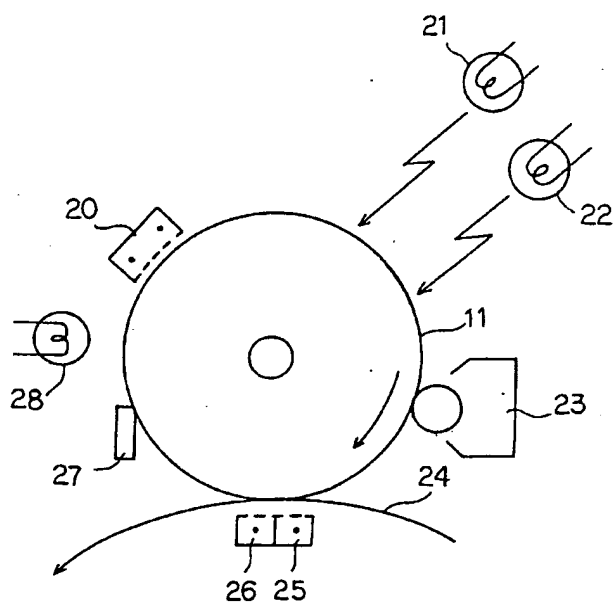
第 2 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

平成 2 年 8 月 20 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年特許願第 173385 号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 26 番 2 号
名称 (127) コニカ株式会社
代表取締役 米 山 高 郎



連絡先

〒191 東京都日野市さくら町 1 番地
コニカ株式会社 (電話 0425-83-1521)
特 許 部

4. 補正命令の日付

自 発



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

6. 補正の内容

発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
8	下 から 第 8 行 ～ 7 行	(320 型 自 動 記 録 分 光 光 度 計 (日 立 製 作 所) を 使 用)	(「JDX-8200」 (日 本 電 子 社 製) を 使 用)